

# TABLE DES MATIÈRES

## PARTIE I : ARCHITECTURE MOLÉCULAIRE

### CHAPITRE 1 : CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME.

#### CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS 2

|   |    |
|---|----|
| I. Description de l'état quantique d'un électron                        | 3  |
| 1. Nature ondulatoire des particules                                    | 3  |
| 2. Nombres quantiques associés à l'orbitale atomique                    | 5  |
| 3. Énergie des orbitales atomiques                                      | 6  |
| 4. Représentation des orbitales atomiques                               | 8  |
| 5. Nombres quantiques de spin : $s$ et $m_s$                            | 11 |
| II. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental    | 12 |
| 1. Définitions  | 12 |
| 2. Configuration électronique d'un atome : règles de remplissage        | 12 |
| 3. Règle de Hund  | 14 |
| 4. Électrons de cœur et de valence                                      | 16 |
| 5. Configuration électronique fondamentale des ions                     | 16 |
| III. La classification périodique                                       | 17 |
| 1. Structure de la classification périodique actuelle                   | 17 |
| 2. Évolution des propriétés atomiques dans la classification périodique | 19 |
| 3. Familles   | 23 |
| IV. Conclusion  | 24 |
| EXERCICES   | 25 |
| CORRECTION DES EXERCICES  | 28 |

### CHAPITRE 2 : LIAISONS COVALENTES LOCALISEES 35

|   |    |
|---|----|
| I. La liaison covalente localisée   | 35 |
| 1. Théorie de Lewis   | 35 |
| 2. Lien avec la structure électronique des atomes                           | 40 |
| 3. Extensions de la règle de l'octet (atomes de période $n \geq 3$ )        | 42 |
| 4. Méthodologie d'écriture de la formule de Lewis d'une entité polyatomique | 43 |
| II. Prédiction de la géométrie des molécules : théorie VSEPR                | 44 |
| 1. Principe de la théorie VSEPR   | 44 |
| 2. Géométrie de l'environnement électronique d'un atome                     | 45 |
| 3. Géométrie de la molécule   | 45 |
| 4. Modification des angles entre les liaisons                               | 47 |
| III. Caractéristiques des liaisons chimiques                                | 48 |
| 1. Origine et stabilité de la liaison chimique                              | 48 |
| 2. Paramètres de liaison  | 49 |
| IV. Conclusion : Limites du modèle de Lewis                                 | 51 |
| EXERCICES   | 52 |
| CORRECTION DES EXERCICES  | 54 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 3 : LIAISONS COVALENTES DÉLOCALISÉES</b>                            | <b>62</b> |
| <b>I. Présentation des orbitales moléculaires des molécules diatomiques</b>     | <b>62</b> |
| 1. Méthode générale   | 62        |
| 2. Molécules diatomiques homonucléaires   | 63        |
| 3. Molécules diatomiques hétéronucléaires                                       | 67        |
| <b>II. Délocalisation électronique</b>  | <b>67</b> |
| 1. Mise en évidence de la délocalisation électronique : étude du buta-1,3-diène | 68        |
| 2. Théorie de la mésomérie  | 70        |
| 3. Mésomérie et structure géométrique   | 73        |
| <b>III. L'aromaticité</b>   | <b>74</b> |
| 1. Le cas du benzène  | 74        |
| 2. Critères d'aromaticité   | 76        |
| <b>IV. Conclusion</b>   | <b>79</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>80</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>82</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 4 : LES FORCES INTERMOLECULAIRES</b>                             | <b>87</b>  |
| <b>I. Les forces non spécifiques</b>   | <b>87</b>  |
| 1. Forces attractives : interactions de Van der Waals                        | 87         |
| 2. Forces répulsives   | 91         |
| 3. Interaction totale  | 92         |
| <b>II. Les forces spécifiques : la liaison hydrogène</b>                     | <b>94</b>  |
| 1. Mise en évidence expérimentale  | 94         |
| 2. Description de la liaison hydrogène                                       | 97         |
| 3. Conséquences de la liaison hydrogène sur les propriétés physico-chimiques | 98         |
| <b>III. Conséquences des forces intermoléculaires en milieu biologique</b>   | <b>99</b>  |
| 1. Structure spatiale des protéines  | 99         |
| 2. Rôle dans l'activité enzymatique  | 101        |
| 3. Structure de l'ADN  | 101        |
| 4. Stabilité des membranes lipidiques  | 103        |
| <b>IV. Conclusion</b>  | <b>104</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>105</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>107</b> |

## **PARTIE II: CINÉTIQUE CHIMIQUE**

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 1 : VITESSE DE RÉACTION EN SYSTÈME FERMÉ</b>               | <b>114</b> |
| <b>I. Évolution d'un système physico-chimique en réaction chimique</b> | <b>114</b> |
| 1. Coefficients stœchiométriques algébriques                           | 114        |
| 2. Avancement de la réaction   | 115        |
| 3. Aspects cinétique et thermodynamique d'une réaction chimique        | 118        |
| <b>II. Définition de la vitesse de réaction en système fermé</b>       | <b>119</b> |
| 1. Vitesse de réaction globale ou vitesse spécifique                   | 119        |
| 2. Cas des systèmes homogènes isochores                                | 119        |
| 3. Vitesse de formation et de disparition                              | 120        |
| 4. Facteurs cinétiques   | 120        |
| <b>III. Influence de la concentration à température constante</b>      | <b>121</b> |
| 1. Ordre d'une réaction  | 121        |
| 2. Cas particulier : loi de Van't Hoff                                 | 123        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV. Influence de la température</b>  | <b>123</b> |
| 1. Loi semi-empirique d'Arrhenius   | 123        |
| 2. Applications   | 124        |
| <b>V. Études de quelques réactions totales d'ordre simple</b>                   | <b>124</b> |
| 1. Méthode en cinétique formelle  | 124        |
| 2. Réaction d'ordre 0   | 125        |
| 3. Réaction d'ordre 1   | 126        |
| 4. Réaction d'ordre global 2  | 126        |
| <b>VI. Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique</b>                      | <b>129</b> |
| 1. Objectifs  | 129        |
| 2. Méthodes de mesure de $[A] = f(t)$   | 129        |
| 3. Détermination de l'ordre global et de la constante de vitesse d'une réaction | 131        |
| 4. Détermination des ordres partiels d'une réaction                             | 133        |
| 5. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation d'une réaction         | 134        |
| <b>VII. Conclusion</b>  | <b>134</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>135</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>140</b> |

## **CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS COMPLEXES**

**151**

|   |            |
|---|------------|
| <b>I. Réactions opposées</b>                                      | <b>151</b> |
| 1. Schéma de réaction   | 151        |
| 2. Bilan cinétique  | 152        |
| 3. Résolution   | 153        |
| 4. Représentation graphique                                       | 154        |
| 5. Constante d'équilibre thermodynamique et constantes de vitesse | 155        |
| <b>II. Réactions successives</b>                                  | <b>156</b> |
| 1. Schéma de la réaction  | 156        |
| 2. Bilan cinétique  | 156        |
| 3. Résolution   | 157        |
| 4. Représentation graphique                                       | 158        |
| 5. Cas où $k_2 \gg k_1$   | 158        |
| <b>III. Réactions parallèles</b>                                  | <b>160</b> |
| 1. Schéma de la réaction  | 160        |
| 2. Bilan cinétique  | 160        |
| 3. Résolution   | 161        |
| 4. Représentation graphique                                       | 162        |
| 5. Propriété remarquable  | 162        |
| <b>IV. Conclusion</b>   | <b>162</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>163</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>                                   | <b>167</b> |

## **CHAPITRE 3 : MÉCANISMES RÉACTIONNELS**

**180**

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Processus élémentaire</b>                  | <b>180</b> |
| 1. Définitions                                   | 180        |
| 2. Loi cinétique de Van't Hoff                   | 182        |
| 3. Aspect énergétique                            | 182        |
| 4. Aspect géométrique d'un processus élémentaire | 185        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>II. Mécanismes réactionnels complexes</b>                           | <b>186</b> |
| 1. Intermédiaires réactionnels   | 186        |
| 2. Élaboration d'un mécanisme réactionnel                              | 188        |
| 3. Approximations  | 188        |
| 4. Différents types de mécanismes                                      | 190        |
| <b>III. Application : étude de quelques réactions</b>                  | <b>192</b> |
| 1. Méthode générale  | 192        |
| 2. Réactions complexes par stades                                      | 193        |
| 3. Réaction complexe en chaîne linéaire : chloration du méthane        | 195        |
| <b>IV. Conclusion</b>  | <b>198</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>199</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>203</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 4 : NOTIONS DE CONTRÔLE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE</b>   | <b>209</b> |
| <b>I. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique</b>               | <b>209</b> |
| 1. Position du problème  | 209        |
| 2. Équilibre chimique non atteint : réaction sous contrôle cinétique   | 210        |
| 3. Équilibre chimique atteint : réaction sous contrôle thermodynamique | 211        |
| 4. Facteurs influençant le mode de contrôle                            | 212        |
| 5. Exemples  | 213        |
| <b>II. Postulat de Hammond</b>   | <b>215</b> |
| 1. Énoncé  | 215        |
| 2. Cas d'un processus élémentaire exothermique                         | 215        |
| 3. Cas d'une réaction endothermique                                    | 215        |
| 4. Applications  | 216        |
| <b>III. Conclusion</b>   | <b>221</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>222</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>224</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 5 : LA CATALYSE</b>  | <b>231</b> |
| <b>I. Caractères généraux de la catalyse</b>                           | <b>231</b> |
| 1. Définition d'un catalyseur  | 231        |
| 2. Différents types de catalyse  | 232        |
| 3. Mode d'action des catalyseurs                                       | 232        |
| 4. Sélectivité des catalyseurs   | 233        |
| <b>II. La catalyse homogène</b>  | <b>233</b> |
| 1. Catalyse en phase gazeuse   | 233        |
| 2. Catalyse acido-basique  | 234        |
| 3. Catalyse rédox  | 237        |
| <b>III. La catalyse enzymatique</b>                                    | <b>238</b> |
| 1. Généralités   | 238        |
| 2. Modèle de Michaelis et Menten                                       | 240        |
| 3. Existence d'inhibiteurs   | 242        |
| 4. Influence de la température   | 243        |
| 5. Influence du pH   | 243        |
| <b>IV. Conclusion</b>  | <b>243</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>244</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>246</b> |

# **PARTIE III : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE**

## **CHAPITRE 1 : DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE EN ÉVOLUTION 252**

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Système thermodynamique</b>                              | <b>252</b> |
| 1. Système et milieu extérieur                                 | 252        |
| 2. Échanges avec le milieu extérieur                           | 252        |
| 3. État d'un système   | 255        |
| 4. Notion de phase d'un système                                | 257        |
| <b>II. Description de l'état d'un système physico-chimique</b> | <b>258</b> |
| 1. Système physico-chimique                                    | 258        |
| 2. Variables d'état d'un système physico-chimique              | 258        |
| 3. Fonctions d'états   | 261        |
| 4. État d'équilibre thermodynamique d'un système               | 263        |
| 5. Transformations d'un système physico-chimique               | 263        |
| <b>III. États standard</b>                                     | <b>264</b> |
| 1. Pression standard   | 264        |
| 2. État standard d'un constituant physico-chimique             | 265        |
| 3. État standard de référence d'un élément chimique            | 266        |
| <b>IV. Grandeurs standard</b>                                  | <b>267</b> |
| 1. Définition  | 267        |
| 2. Énergie interne et enthalpie molaires standard              | 267        |
| 3. Approximations importantes sur les grandeurs molaires       | 267        |
| 4. Capacités thermiques molaires standard                      | 268        |
| 5. Grandeurs standard de solutions idéales                     | 268        |
| <b>V. Conclusion</b>   | <b>270</b> |

## **CHAPITRE 2 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉ À LA RÉACTION CHIMIQUE 271**

|   |            |
|---|------------|
| <b>I. Expression de l'enthalpie d'un système fermé en évolution chimique</b>                              | <b>271</b> |
| 1. Constituant pur dans sa phase  | 271        |
| 2. Mélange monophasé idéal de constituants  | 271        |
| 3. Système polyphasé  | 272        |
| 4. Expression approchée de l'enthalpie en fonction de $\xi$   | 272        |
| <b>II. Bilans énergétiques</b>  | <b>273</b> |
| 1. Application du premier principe de la thermodynamique  | 273        |
| 2. Énergie thermique transférée lors d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique | 273        |
| 3. Énergie thermique transférée lors d'une transformation isobare   | 274        |
| <b>III. Enthalpie de réaction</b>   | <b>275</b> |
| 1. Variation de l'enthalpie d'un système en évolution chimique  | 275        |
| 2. Expression de l'enthalpie de réaction  | 275        |
| 3. Enthalpie standard de réaction   | 276        |
| 4. Relation entre enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction                                 | 276        |
| 5. Signification physique de l'enthalpie de réaction  | 277        |
| 6. Détermination expérimentale des enthalpies de réaction   | 278        |
| 7. Relation entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$  | 279        |
| 8. Variation des enthalpies standard de réaction avec la température                                      | 280        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV. Détermination des enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation</b> | <b>281</b> |
| 1. Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique   | 281        |
| 2. Loi de Hess   | 283        |
| <b>V. Enthalpie standard de réactions particulières</b>  | <b>285</b> |
| 1. Enthalpie standard de dissociation d'une liaison, énergie de liaison                                    | 285        |
| 2. Enthalpie standard d'ionisation, énergie d'ionisation   | 288        |
| 3. Enthalpie standard d'attachement électronique, affinité électronique                                    | 288        |
| 4. Enthalpies standard de changement d'état  | 289        |
| 5. Enthalpie standard de combustion  | 290        |
| 6. Généralisation des cycles thermodynamiques  | 290        |
| 7. Transformations adiabatiques  | 292        |
| <b>VI. Conclusion</b>  | <b>293</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>294</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>297</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 3 : CRITÈRES D'ÉQUILIBRE ET D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE À TEMPÉRATURE ET PRESSION CONSTANTES</b> | <b>305</b> |
| <b>I. Équilibre chimique, constante thermodynamique d'équilibre</b>  | <b>305</b> |
| 1. Notion d'équilibre chimique   | 305        |
| 2. Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ .  | 306        |
| <b>II. Expression de la constante thermodynamique d'équilibre <math>K^\circ(T)</math></b>                          | <b>307</b> |
| 1. Activité d'un constituant   | 307        |
| 2. Constantes thermodynamiques d'équilibre de divers systèmes physico-chimiques                                    | 308        |
| 3. Combinaisons linéaire d'équilibres  | 310        |
| <b>III. Composition d'un système à l'équilibre chimique</b>  | <b>311</b> |
| 1. Variance d'un équilibre   | 311        |
| 2. Théorème des phases ou théorème de Gibbs  | 312        |
| 3. Application : systèmes à l'équilibre chimique   | 313        |
| <b>IV. Influence de la température sur <math>K^\circ(T)</math></b>   | <b>315</b> |
| 1. Déplacement d'un équilibre chimique   | 315        |
| 2. Loi de Van't Hoff   | 316        |
| 3. Relation de Van't Hoff  | 318        |
| 4. Température d'inversion   | 318        |
| <b>V. Sens d'évolution d'un système fermé à pression et température constantes</b>                                 | <b>320</b> |
| 1. Quotient de réaction $Q_r$  | 320        |
| 2. Sens d'évolution à température et pression constantes   | 320        |
| <b>VI. Conclusion</b>  | <b>322</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>323</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>326</b> |

# PARTIE IV : SOLUTIONS AQUEUSES

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE 1 : PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES</b>   | <b>336</b> |
| <b>I. La molécule d'eau</b>   | <b>336</b> |
| 1. Structure et propriétés de la molécule H <sub>2</sub> O.                                   | 336        |
| 2. L'eau liquide  | 337        |
| <b>II. L'eau solvant</b>  | <b>337</b> |
| 1. Obtention d'une solution aqueuse : dissolution   | 337        |
| 2. Interactions solvant-solutés en solution   | 338        |
| 3. Dissolution d'un solide ionique  | 340        |
| 4. Dissolution d'un composé covalent polaire  | 341        |
| 5. Dissolution d'un composé moléculaire   | 342        |
| <b>III. Conductivité d'une solution électrolytique</b>  | <b>342</b> |
| 1. Expression de la conductivité d'une solution   | 342        |
| 2. Électrolytes forts et électrolytes faibles   | 345        |
| 3. Effet de la dilution sur les électrolytes forts et faibles, conductivités molaires limites | 346        |
| 4. Mesures conductimétriques  | 347        |
| <b>IV. Conclusion</b>   | <b>347</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>348</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>349</b> |
| <b>CHAPITRE 2 : RÉACTIONS ACIDE-BASE ET CALCULS DE pH</b>                                     | <b>352</b> |
| <b>I. Couples acide-base en solution aqueuse</b>  | <b>352</b> |
| 1. Acidité et basicité selon Brønsted-Lowry   | 352        |
| 2. Réaction acide-base selon Brønsted-Lowry   | 352        |
| 3. Couples acide-base   | 352        |
| 4. L'eau, espèce amphotère  | 357        |
| <b>II. Constante d'acidité et de basicité d'un couple. Cas de l'eau</b>                       | <b>357</b> |
| 1. Relation de Guldberg et Waage en solution aqueuse  | 357        |
| 2. Définition du pH   | 358        |
| 3. Constantes d'acidité et de basicité  | 358        |
| 4. Produit ionique de l'eau   | 360        |
| 5. Relation entre pK <sub>a</sub> , pK <sub>b</sub> et pK <sub>c</sub>                        | 360        |
| <b>III. Domaines et diagrammes de prédominance</b>  | <b>361</b> |
| 1. Domaines de prédominance   | 361        |
| 2. Diagrammes de prédominance   | 362        |
| 3. Courbes de distribution  | 363        |
| 4. Domaines de prédominance : cas des polyacides  | 363        |
| <b>IV. Réactions acide-base équilibrées, réactions acide-base totales</b>                     | <b>365</b> |
| 1. Force relative des acides et des bases, échelle de pK <sub>a</sub>                         | 365        |
| 2. Réactions équilibrées, réactions totales, réactions négligeables                           | 366        |
| 3. Échelle de pK <sub>a</sub> dans le solvant eau   | 367        |
| <b>V. Calculs de pH en solution aqueuse.</b>  | <b>369</b> |
| 1. Méthodes de calcul   | 369        |
| 2. pH de solutions d'acides ou de bases seules  | 372        |
| 3. pH de mélanges particuliers d'acides et de bases   | 377        |
| 4. pH de divers mélanges d'acides et de bases   | 381        |
| <b>VI. Conclusion</b>   | <b>384</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>385</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>388</b> |

## **CHAPITRE 3 : DOSAGES ACIDO-BASIQUES 399**

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Introduction aux dosages</b>                                       | <b>399</b> |
| 1. Définitions   | 399        |
| 2. Caractéristiques d'un titrage   | 399        |
| <b>II. Aspect expérimental des titrages acido-basiques</b>               | <b>401</b> |
| 1. Titrages pH-métriques   | 401        |
| 2. Titrages conductimétriques  | 405        |
| <b>III. Titrages acides forts-bases fortes</b>                           | <b>408</b> |
| 1. Titrage pH-métrique d'un monoacide fort par une monobase forte        | 408        |
| 2. Titrage pH-métrique d'une monobase forte par un monoacide fort        | 409        |
| <b>IV. Titrage de monoacides faibles et de monobases faibles</b>         | <b>411</b> |
| 1. Titrage pH-métrique d'un monoacide faible par une base forte          | 411        |
| 2. Titrage conductimétrique d'un monoacide faible par une monobase forte | 415        |
| 3. Titrage pH-métrique d'une monobase faible par un acide fort           | 416        |
| <b>V. Titrage des polyacides et des polybases</b>                        | <b>418</b> |
| 1. Cas idéal : acidités ou basicités bien séparées                       | 418        |
| 2. Cas non-idéaux  | 420        |
| <b>VI. Pouvoir tampon – solutions tampon</b>                             | <b>421</b> |
| 1. Définition du pouvoir tampon  | 421        |
| 2. Expression du pouvoir tampon d'un mélange AH/A <sup>-</sup>           | 421        |
| 3. Pseudo-tampons  | 423        |
| 4. Évolution du pouvoir tampon au cours d'un dosage                      | 423        |
| <b>VII. Conclusion</b>   | <b>424</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>425</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>  | <b>429</b> |

## **PARTIE V : CHIMIE ORGANIQUE**

### **CHAPITRE 1 : REPRÉSENTATION ET NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE 442**

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Formule et représentations des molécules organiques</b>    | <b>442</b> |
| 1. Formule brute   | 442        |
| 2. Formules planes   | 446        |
| 3. Représentations des structures spatiales des molécules        | 447        |
| <b>II. Nomenclature des composés organiques</b>                  | <b>450</b> |
| 1. Nomenclature des hydrocarbures                                | 450        |
| 2. Nomenclature des fonctions faisant intervenir un hétéroatome  | 455        |
| 3. Composés polyfonctionnels. Règles de priorité entre fonctions | 461        |
| <b>III. Isomérisation</b>  | <b>463</b> |
| 1. Définition  | 463        |
| 2. Isomérisation de constitution                                 | 463        |
| 3. Stéréoisomérisation   | 465        |
| <b>IV. Conclusion</b>  | <b>465</b> |
| <b>EXERCICES</b>   | <b>466</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>                                  | <b>469</b> |



|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE 2 : STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES</b>                                    | <b>479</b> |
| <b>PARTIE A : STÉRÉOCHIMIE DE CONFORMATION</b>  | <b>479</b> |
| <b>I. Stéréochimie de conformation des alcanes linéaires</b>                                | <b>479</b> |
| 1. Définitions  | 479        |
| 2. Cas de l'éthane  | 479        |
| 3. Cas du butane  | 481        |
| <b>II. Stéréochimie de conformation des cyclohexanes</b>                                    | <b>482</b> |
| 1. Étude du cyclohexane   | 482        |
| 2. Cyclohexanes monosubstitués  | 484        |
| 3. Cyclohexanes disubstitués  | 485        |
| 4. Conformations bloquées   | 486        |
| <b>PARTIE B : STÉRÉOCHIMIE DE CONFIGURATION</b>   | <b>487</b> |
| <b>I. Définitions</b>   | <b>487</b> |
| 1. Configuration  | 487        |
| 2. Énantiomères   | 487        |
| 3. Diastéréoisomères  | 487        |
| <b>II. Énantiomérie - chiralité des molécules</b>   | <b>487</b> |
| 1. Condition de chiralité ; principe de Pasteur   | 487        |
| 2. Manifestation expérimentale : activité optique   | 488        |
| 3. Cas du carbone asymétrique   | 489        |
| 4. Chiralité sans carbone asymétrique   | 496        |
| <b>III. Diastéréoisomérie</b>   | <b>496</b> |
| 1. Molécules possédant plusieurs centres asymétriques                                       | 496        |
| 2. Diastéréoisomérie due à une double liaison   | 499        |
| <b>IV. Propriétés physico-chimiques et biologiques des stéréo-isomères de configuration</b> | <b>500</b> |
| 1. Énantiomères   | 500        |
| 2. Diastéréoisomères  | 503        |
| <b>V. Séparation des énantiomères</b>   | <b>504</b> |
| 1. Séparation mécanique d'énantiomères cristallisés (Pasteur, 1848)                         | 504        |
| 2. Séparation par formation de diastéréoisomères  | 504        |
| 3. Dédoublement cinétique   | 505        |
| <b>PARTIE C : STÉRÉOCHIMIE DU GLUCOSE</b>   | <b>506</b> |
| <b>I. Présentation du glucose</b>   | <b>506</b> |
| <b>II. Configuration ouverte du glucose naturel</b>   | <b>506</b> |
| <b>III. Formes cycliques du glucose naturel</b>   | <b>507</b> |
| 1. Cyclisation du glucose par hémiacétalisation intramoléculaire                            | 507        |
| 2. Conformations des anomères $\alpha$ et $\beta$ .   | 508        |
| 3. Mutarotation du glucose  | 509        |
| <b>IV. Conclusion</b>   | <b>509</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>510</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>515</b> |

# CHAPITRE 3 : RÉACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

526

## I. Les réactions en chimie organique

526

1. Réactifs et substrats 526
2. Différents types de réactions 529
3. Effet de gêne stérique 532
4. Sélectivité d'une réaction 532

## II. Effets électroniques et conséquences sur la réactivité

534

1. Polarisation d'une liaison 534
2. Polarisabilité des liaisons 534
3. Effet électronique exercé par un groupe au sein d'une molécule 535
4. Conséquences des effets électroniques 538
5. Réactivité des intermédiaires réactionnels 541
6. Remarque : importance du solvant 543

## III. Conclusion

544

## EXERCICES

545

## CORRECTION DES EXERCICES

548

# CHAPITRE 4 : LES COMPOSÉS À DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE

556

## I. Présentation générale

556

1. Alcènes et dérivés éthyléniques 556
2. Structure de la double liaison C=C 558
3. Réactivité 559

## II. Additions de H<sub>2</sub> : hydrogénations catalytique des alcènes

560

1. Bilan et caractéristiques 560
2. Aspect stéréochimique 560
3. Notions sur le mécanisme de la catalyse hétérogène 561
4. Application 562

## III. Additions électrophiles ioniques

563

1. Hydrohalogénéation : addition des halogénures d'hydrogène 563
2. Hydratation : addition d'eau en milieu acide 566
3. Halogénéation : addition de dihalogènes 568
4. Autres additions électrophiles 571

## IV. Conclusion

572

## EXERCICES

573

## CORRECTION DES EXERCICES

576

# CHAPITRE 5 : DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DES ALCANES

585

## I. Présentation générale

585

1. Dérivés monohalogénés des alcanes 585
2. Structure de la liaison carbone-halogène 586
3. Réactivité 587

## II. Les réactions de substitution nucléophile

588

1. Présentation 588
2. Observations expérimentales 589
3. Substitution nucléophile bimoléculaire : S<sub>N</sub>2 590
4. Substitution nucléophile monomoléculaire : S<sub>N</sub>1 592
5. Compétition S<sub>N</sub>1/S<sub>N</sub>2 594

|   |            |
|---|------------|
| 6. Les réactants de substitutions dans les organismes vivants | 596        |
| <b>III. Les réactions d'élimination</b>                       | <b>597</b> |
| 1. Présentation   | 597        |
| 2. Observations expérimentales                                | 598        |
| 3. Élimination bimoléculaire : E2                             | 599        |
| 4. Élimination monomoléculaire : E1                           | 601        |
| 5. Compétition E1/E2  | 602        |
| <b>IV. Compétition substitution/élimination</b>               | <b>603</b> |
| 1. Compétition S <sub>N</sub> 1/E1                            | 604        |
| 2. Compétition S <sub>N</sub> 2/E2                            | 604        |
| 3. Détermination du mécanisme le plus probable                | 605        |
| <b>V. Conclusion</b>  | <b>606</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>608</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>                               | <b>613</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE 6 : LES ALCOOLS</b>   | <b>626</b> |
| <b>I. Présentation des alcools</b>  | <b>626</b> |
| 1. Définitions  | 626        |
| 2. Structure  | 627        |
| 3. Réactivité des alcools   | 628        |
| <b>II. Propriétés nucléophiles des alcools et des ions alcoolates : Synthèse d'éther-oxydes</b> | <b>631</b> |
| 1. Position du problème   | 631        |
| 2. Conditions opératoires   | 631        |
| 3. Mécanisme  | 632        |
| 4. Obtention d'éther-oxydes cycliques   | 633        |
| <b>III. Propriétés électrophiles des alcools : Rupture de la liaison C-O</b>                    | <b>633</b> |
| 1. Halogénéation des alcools  | 633        |
| 2. Déshydratation des alcools   | 637        |
| <b>IV. Propriétés oxydoréductrices des alcools</b>  | <b>640</b> |
| 1. Définition du nombre d'oxydation en chimie organique   | 640        |
| 2. Présentation de l'oxydation ménagée des alcools  | 641        |
| <b>V. Conclusion</b>  | <b>644</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>645</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>648</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 7 : LES COMPOSÉS CARBONYLÉS : ALDÉHYDES ET CÉTONES</b>                                   | <b>656</b> |
| <b>I. Présentation des composés carbonylés</b>   | <b>656</b> |
| 1. Définitions   | 656        |
| 2. Structure   | 657        |
| 3. Réactivité des aldéhydes et cétones   | 658        |
| <b>II. Additions nucléophiles sur les composés carbonylés</b>  | <b>659</b> |
| 1. Présentation  | 659        |
| 2. Addition nucléophile de composés oxygénés (alcool et eau) : formation de liaisons C-O             | 660        |
| 3. Addition nucléophile de composés azotés (amines, ammoniac et dérivés) : formation de liaisons C-N | 667        |
| 4. Addition nucléophile d'ions cyanure : formation de liaison C-C                                    | 669        |
| 5. Addition nucléophile d'hydrures métalliques : formation de liaisons C-H                           | 671        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>III. Réactivité liée aux hydrogènes en <math>\alpha</math> du groupe carbonyle</b> | <b>671</b> |
| 1. Équilibre céto-énolique  | 671        |
| 2. Réactions des ions énolates : Aldolisation – Cétolisation – Crotonisation          | 675        |
| <b>IV. Propriétés oxydoréductrices des composés carbonylés</b>                        | <b>680</b> |
| 1. Oxydation des aldéhydes  | 681        |
| 2. Réduction des composés carbonylés  | 682        |
| <b>V. Conclusion</b>  | <b>684</b> |
| <b>EXERCICES</b>  | <b>685</b> |
| <b>CORRECTION DES EXERCICES</b>   | <b>690</b> |
| <b>TABLES DE DONNÉES</b>  | <b>701</b> |